

6/7/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

013158125

WPI Acc No: 2000-329998/200029

Polymerizable metal oxide particles, e.g. useful in coating compositions, adhesives or sealants, comprise a metal oxide core functionalized with reactive groups

Patent Assignee: HINTERWALDNER R (HINT-I); INST OBERFLAECHENMODIFIZIERUNG EV (OBER-N)

Inventor: GLAESEL H; HARTMANN E; HINTERWALDNER R; MEHNERT R

Number of Countries: 023 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19846660	A1	20000413	DE 1046660	A	19981009	200029 B
WO 200022052	A1	20000420	WO 99EP7569	A	19991008	200029
AU 9963366	A	20000501	AU 9963366	A	19991008	200036
EP 1123354	A1	20010816	EP 99950681	A	19991008	200147
			WO 99EP7569	A	19991008	

Priority Applications (No Type Date): DE 1046660 A 19981009

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 19846660	A1	18		C07F-019/00	
WO 200022052	A1	G		C09C-003/08	

Designated States (National): AU CA JP US

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

AU 9963366 A C09C-003/08 Based on patent WO 200022052

EP 1123354 A1 G C09C-003/08 Based on patent WO 200022052

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

Abstract (Basic): DE 19846660 A1

NOVELTY - Polymerizable metal oxide particles (I) that are capable of withstanding high temperatures and of forming homopolymers with a glass transition temperature of at least 100degreesC comprise a core of one or more Group IIIa-VIIa, Ib-VIb and/or Group VIII metal(loid) and/or lanthanide oxides functionalized with reactive groups

DETAILED DESCRIPTION - (I) comprise:

(a) a core of one or more Group IIIa-VIIa, Ib-VIb and/or Group VIII metal(loid) and/or lanthanide oxides and

(b) one or more groups of formula (II) covalently bonded to the core through oxide oxygen atoms:

-(B)w-X (II)

w=0 or 1;

B=-(MO)xM(O)y1-(R)y2- or -R(O)z-;

x=0-100;

y1, y2, z=0 or 1;

M=a Group IIIa-VIIa, IIb-VIb or VIII metal(loid) in which any free valences are bonded to other O atoms of the core and/or are bonded through O atoms to M atoms of other groups B and/or are bonded to O atoms of another core and/or are saturated by H, organic groups and/or trialkylsilyloxy groups;

R=a divalent alkyl, cycloalkyl, aryl, aralkyl, alkoxy, acyl or acyloxy group, optionally substituted by 1-3 of OH, alkoxy, halogen and (in the case of aryl or cycloalkyl) alkyl and optionally interrupted by 1 or 2 O atoms;

X=a reactive functional group.

USE - (I) are useful for preparing coating compositions, adhesives, sealants, molding compositions, casting compositions, polymer compositions, dental, cosmetic or medical compositions, lacquers or surface-modifying compositions, or as binders for wood- and stone-based products.

pp; 18 DwgNo 0/4

Derwent Class: A26; D21; E11; E12; G02; G03; P53

International Patent Class (Main): C07F-019/00; C09C-003/08

International Patent Class (Additional): A61K-006/00; B22C-001/00;

C07F-007/18; C08K-009/04; C08L-101/02; C09D-133/14; C09D-151/10;

C09D-163/00; C09D-183/04; C09J-101/02

?

100

100



19 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12

Offenlegungsschrift

10

DE 198 46 660 A 1

51

Int. Cl. 7:

C 07 F 19/00

C 07 F 7/18

B 22 C 1/00

A 61 K 6/00

C 09 D 133/14

C 09 D 163/00

C 09 D 151/10

C 09 D 183/04

C 08 L 101/02

C 09 J 101/02

21 Aktenzeichen: 198 46 660.9

22 Anmeldetag: 9. 10. 1998

43 Offenlegungstag: 13. 4. 2000

D5

DE 198 46 660 A 1

71

Anmelder:

Institut für Oberflächenmodifizierung e.V., 04318
Leipzig, DE; Hinterwaldner, Rudolf, 81547
München, DE

74

Vertreter:

Reitstötter, Kinzebach & Partner, 81679 München

72

Erfinder:

Gläsel, Hans-Jürgen, Dr., 04229 Leipzig, DE;
Hartmann, Eberhard, Dr., 04509 Priester, DE;
Mehnert, Reiner, Prof. Dr., 04416 Markkleeberg, DE;
Hinterwaldner, Rudolf, 85665 Moosach, DE

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

NICHTS ERMITTELT

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54

Hochtemperaturbeständige polymerisierbare Metalloxidpartikel

57

Die vorliegende Erfindung betrifft hochtemperaturbe-
ständige polymerisierbare Metalloxidpartikel mit einer
Glasübergangstemperatur der Homopolymerisate von \geq
100°C und mit einem Kern A aus einem Oxid eines Me-
talls oder Halbmetalls der 3. bis 6. Hauptgruppe, der 1. bis
8. Nebengruppe des Periodensystems oder der Lanthani-
den und mit mindestens einer über das Sauerstoffatom
des Oxids oder Hydroxids gebundenen Gruppe $-(B)_w-X$,
worin B ein Bindeglied und X eine reaktionsfähige funk-
tionelle Gruppe bedeuten und w für 0 oder 1 steht. Die er-
findungsgemäßen Partikel sind insbesondere zur Herstei-
lung von Beschichtungsmassen, Formmassen und Kleb-
stoffen brauchbar.

DE 198 46 660 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft hochtemperaturbeständige polymerisierbare Metalloxidpartikel. Zusammensetzungen welche diese Partikel enthalten und ihre Verwendung.

5 Nanoskalige, anorganische Materialien (Materialien mit einer mittleren Teilchengröße im Nanometerbereich), die mit organischen Resten oberflächenmodifiziert sind, sind bereits bekannt, siehe den unten noch näher diskutierten Stand der Technik. Die bekannten nanoskaligen Materialien einschließlich der Herstellungsverfahren haben eine Reihe von Nachteilen, weshalb ihre Verwendung fast ausschließlich auf das Aufbringen von harten Schichten auf Substratoberflächen begrenzt ist. Diese Nachteile sind überwiegend in der Herstellung der Materialien nach dem Sol-Gel-Prozeß begründet.

10 Der Sol-Gel-Prozeß ist beispielsweise beschrieben in C.J.Brinker und G. Scherer "Sol-Gel-Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing", Academic Press, New York (1989) sowie in DE 19 41 191 A, DE 37 19 339 A und DE 40 20 316 A. Beim Sol-Gel-Prozeß werden anorganische Partikel, beispielsweise wäßrige kolloidale Siliziumdioxidlösungen (Wasserglas), mit Alkoxysilanen über Hydrolyse und Kondensationsreaktionen umgesetzt, wobei Gele unterschiedlicher oder sogar divergierender Eigenschaften erhalten werden.

15 Die Eigenschaften der nach dem Sol-Gel-Prozeß erhaltenen Partikel lassen sich durch Modifizierung der Oberfläche verändern. So wurde bereits die Umsetzung von kolloidalem Siliziumdioxid nach dem Sol-Gel-Prozeß mit acylierten Alkoxysilanen in einem inerten organischen Lösungsmittel und die Anwendung der erhaltenen Produkte zur Herstellung von kratzfesten Beschichtungen beschrieben, siehe beispielsweise US 4.455.205, US 4.478.876 und Proceedings Rad-Tech, North America '92, Seiten 457-461 (1992). In analoger Weise wurde bei der Einführung funktioneller Gruppen in strahlungshärtbare Sol-Gel-Beschichtungen verfahren, siehe New J. Chem. 18, 1117-1123 (1994) und DE 43 38 361 A.

20 Weiter ist in Chem. Mater. 9, 1562-1569 (1997) die Modifizierung von kolloidalem Siliziumdioxid mit einem Trialkoxysilan, das Epoxy- oder 1-Propenylethergruppen aufweist, in wasserfreier, flüssiger organischer Phase beschrieben.

Die nach dem Sol-Gel-Prozeß hergestellten Partikel besitzen folgende Nachteile:

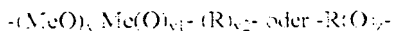
- 25 - Sie weisen keine reproduzierbaren Strukturen und Eigenschaften auf
- Ihre Herstellung ist kostenintensiv und nicht immer umweltfreundlich
- Die Lagerstabilitäten sind nicht zufriedenstellend
- Sie sind nicht oder nur eingeschränkt mit anderen Monomeren copolymerisierbar
- Die Menge an Partikeln, die in Substrate, wie Lacke etc. aufgenommen werden kann, ist begrenzt.

30 Der Einsatz der nach dem Sol-Gel-Prozeß erhaltenen Partikel beschränkt sich in der Praxis daher auf die Herstellung von kratzfesten, harten Beschichtungen.

Der vorliegenden Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, Partikel und Verfahren zu ihrer Herstellung zur Verfügung zu stellen, welche zumindest einen der genannten Nachteile nicht aufweisen. Insbesondere sollen Partikel zur Verfügung gestellt werden, die einfacher und wirtschaftlicher herstellbar sind und die auch für die Hochtemperaturanwendung geeignet sind.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe gelöst wird, wenn man die Partikel nach einem Verfahren herstellt, bei dem man nicht von einem Sol ausgeht, sondern die Partikel als Feststoffe einsetzt und durch Umsetzung mit geeigneten Reagenzien die Oberfläche modifiziert.

40 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher hochtemperaturbeständige polymerisierbare Metalloxidpartikel mit einer Glasübergangstemperatur der Homopolymerisate von $\geq 100^\circ\text{C}$ und mit einem Kern A aus mindestens einem Oxid eines Metalls oder Halbmetalls der dritten bis sechsten Hauptgruppe, der ersten bis achten Nebengruppe des Periodensystems oder der Lanthaniden und mit mindestens einer Gruppe $-(B)_x-X$, die über ein oder mehrere Sauerstoffatome des Oxids oder Hydroxids kovalent an den Kern gebunden ist, wobei w für 0 oder 1 steht und B für einen Rest der Formeln



50 steht, worin x für 0 bis 100, y_1 , y_2 und z unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen und Me ein Metall oder Halbmetall der dritten bis sechsten Hauptgruppe oder der dritten bis achten Nebengruppe des Periodensystems bedeutet, wobei die freien Valenzen von Me eine Bindung an ein weiteres Sauerstoffatom des Kerns A und/oder eine Bindung über ein Sauerstoffatom an ein Me in einer anderen Gruppe B und/oder eine Bindung an ein Sauerstoffatom eines anderen Kerns A darstellen und/oder durch H, einen organischen Rest und/oder einen Trialkylsilyloxyrest abgesättigt sind;

R für divalentes Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Arylalkyl, Alkylaryl, Alkoxy, Acyl oder Acyloxy steht, wobei R gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 Reste substituiert sein kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Hydroxy, Alkoxy, Halogen und, im Falle von Aryl- oder Cycloalkylresten, auch Alkyl, und/oder durch ein oder zwei Sauerstoffatome in der Kette unterbrochen sein kann, und

X eine reaktionsfähige funktionelle Gruppe bedeutet.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung gilt folgendes:

60 Alkyl (auch in Alkoxy, Alkylaryl etc.) bedeutet eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe, die vorzugsweise 1 bis 50 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt 1 bis 20 Kohlenstoffatome, insbesondere 1 bis 12 Kohlenstoffatome und ganz besonders bevorzugt 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweist. Beispiele für Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sec-Butyl, t-Butyl, n-Hexyl, n-Dodecyl und Stearyl.

Cycloalkyl steht vorzugsweise für C₃-C₆-Cycloalkyl, insbesondere C₅-C₆-Cycloalkyl. Beispiele für Cycloalkylgruppen sind Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl, wobei Cyclopentyl und Cyclohexyl bevorzugt sind.

Aryl (auch in Arylalkyl oder Alkylaryl) steht vorzugsweise für Phenyl oder Naphthyl.

Bevorzugte Arylalkylgruppen sind Benzyl oder Phenethyl.

Bevorzugte Alkylarylgruppen sind o-, m- oder p-Tolyl oder -Xyl.

Beispiele für Alkoxygruppen sind Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy etc.

Acyl bedeutet eine geradkettige oder verzweigte Acylgruppe, die vorzugsweise 1 bis 50 Kohlenstoffatome oder 1 bis 18 Kohlenstoffatome, insbesondere 1 bis 12 Kohlenstoffatome und besonders bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist. Beispiele für Acylgruppen sind Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl etc. Entsprechendes gilt für Acyloxy. Beispiele für Acyloxy sind insbesondere Acetyloxy und Propionyloxy.

Bei den divalenten Resten R befindet sich die zweite Bindungsstelle an beliebiger Stelle in dem Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Acylrest.

Die erfindungsgemäßen Partikel zeichnen sich dadurch aus, daß sie eine hohe Zahl von Seitenketten $-(B)_w-X$ aufweisen. Die Zahl der Seitenketten ist größer als 2 und im allgemeinen liegt sie im Bereich von 10 bis 100, vorzugsweise 10 bis 50 und insbesondere 20 bis 50. Die Menge an Seitenketten $-(B)_w-X$, bezogen auf das Gesamtgewicht der Partikel, beträgt im Allgemeinen mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 20 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-%. Die Seitenketten können bis zu 90 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 75 Gew.-% der Partikel ausmachen.

Die mittlere Teilchengröße (bestimmt mittels Rasterelektronenmikroskopie) der erfindungsgemäßen Partikel kann bis zu 1 µm betragen. Im allgemeinen liegt sie im Bereich von 1 µm bis 0,5 µm, mit Vorteil im Bereich von 1 bis 500 nm, vorzugsweise 1 bis 300 nm bzw. 1 bis 100 nm, insbesondere 10 bis 50 nm. Die spezifische Oberfläche (BET, bestimmt nach DIN 66131) liegt im allgemeinen im Bereich von 50 bis 400 m²/g, vorzugsweise 70 bis 300 m²/g.

Die Glasübergangstemperatur der Homopolymerisate der erfindungsgemäßen Partikel ist $\geq 100^\circ\text{C}$, mit Vorteil $\geq 150^\circ\text{C}$, vorzugsweise $>250^\circ\text{C}$, insbesondere $>350^\circ\text{C}$ und besonders bevorzugt $\geq 400^\circ\text{C}$. Die Obergrenze liegt im allgemeinen bei 500°C , vorzugsweise bei 600°C .

Der Kern A der erfindungsgemäßen Partikel wird aus einem Oxid mindestens eines Metalls oder Halbmetalls der dritten bis sechsten Hauptgruppe, der ersten bis achten Nebengruppe des Periodensystems oder der Lanthaniden gebildet. Der Ausdruck Oxid umfaßt auch Hydroxide und (gemischte) Oxid-Hydroxide. Es können Gemische unterschiedlicher Oxide oder Mischoxide zur Anwendung kommen. Der Kern weist an der Oberfläche Hydroxygruppen auf, über welche die Anbindung der Seitenketten $-(B)_w-X$ erfolgt. Es handelt sich dabei ebenfalls um Partikel, deren Teilchengrößen und Oberflächen in den oben genannten für die erfindungsgemäßen Partikel angegebenen Bereichen liegen.

Für den Kern A kommen vorzugsweise die Oxide folgender Metalle oder Halbmetalle in Frage:

Dritte Hauptgruppe: B, Al, Ga;

Vierte Hauptgruppe: Si, Ge und Sn;

Fünfte Hauptgruppe: As, Sb und Bi;

Sechste Hauptgruppe: Te;

Erste Nebengruppe: Cu;

Zweite Nebengruppe: Zn, Cd;

Dritte Nebengruppe: Sc, Y, La;

Vierte Nebengruppe: Ti, Zr, Hf;

Fünfte Nebengruppe: V, Nb;

Sechste Nebengruppe: Cr, Mo, W;

Siebte Nebengruppe: Mn;

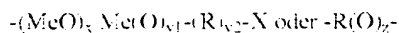
Achte Nebengruppe: Fe, Co, Ni;

Lanthaniden: Ce, Yb, Lu.

Bevorzugt sind die Oxide von Metallen oder Halbmetallen der dritten und vierten Hauptgruppe sowie der ersten, vierten, sechsten und achten Nebengruppe des Periodensystems, sowie Gemische und Mischoxide davon.

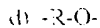
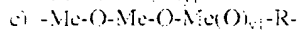
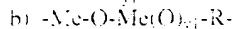
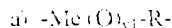
Besonders bevorzugt sind die Oxide von Si, Al, Ti, Zr, sowie Gemische und Mischoxide davon.

Die Seitenketten der erfindungsgemäßen Partikel werden gebildet durch die funktionelle Gruppe X (wenn $w = 0$) oder durch Reste der Formeln:



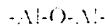
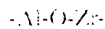
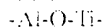
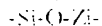
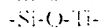
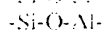
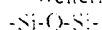
worin x, y₁, y₂ und z sowie Me die oben genannten Bedeutungen besitzen. Die Metalle bzw. Halbmetalle Me können gleich oder verschieden sein. x steht vorzugsweise für 0 bis 10, insbesondere 0, 1, 2, 3 oder 4 und besonders bevorzugt für 0, 1 oder 2.

B ist vorzugsweise ausgewählt unter folgenden Resten:



worin y₁ für 0 oder 1 steht und R die oben angegebenen Bedeutungen besitzt.

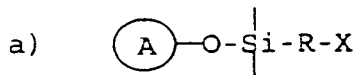
Weiterhin ist $-Me-O-Me-$ im Rest b) vorzugsweise ausgewählt unter:



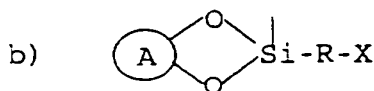
und -Me-O-Me-O-Me- im Rest e steht vorzugsweise für -Si-O-Ti-O-Zr-.

Die Reihenfolge unterschiedlicher Metallatome im Rest $-(MeO)_xMe(O)_y-(R)_z-$ ist beliebig. Die Anbindung an den Kern kann über das eine oder das andere Metallatom erfolgen, z. B. -Si-O-Al kann so in die Seitenkette eingebaut sein, daß die Anbindung an den Kern entweder über das Si-Atom oder über das Al-Atom erfolgt.

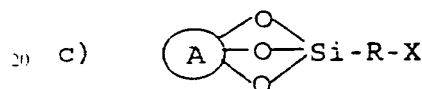
- 5 Die Metalle bzw. Halbmetalle Me können über ein oder mehrere Sauerstoffatome des Kerns gebunden sein. Dies läßt sich anhand des folgenden Beispiels mit Me = Si veranschaulichen:



10



15



Wenn bei den Strukturen a) und b) die freien Valenzen des Si-Atoms durch Alkoxygruppen abgesättigt sind, kann durch AlOH-Abspaltung eine Bindung an ein oder zwei weitere Kerne A erfolgen.

- 25 Die freien Valenzen von Me können auch eine Bindung über ein Sauerstoffatom an ein Me in einer anderen Gruppe B des gleichen oder eines anderen Partikels oder eine Bindung an ein Sauerstoffatom eines anderen Kerns darstellen. Auf diese Weise wird ein Netzwerk gebildet, beispielsweise wie in einem Silikat oder einem Alumosilikat. Alternativ können die freien Valenzen durch einen organischen Rest abgesättigt sein. Geeignete organische Reste sind Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Arylalkyl, Alkylaryl, Alkoxy, eine Gruppe der Formel R^1COY- , worin R^1 den nach Entfernung der Carboxylgruppe verbleibenden Rest einer ethylenisch ungesättigten C_2-C_3 -Monocarbonsäure oder C_2-C_3 -Dicarbonsäure be-

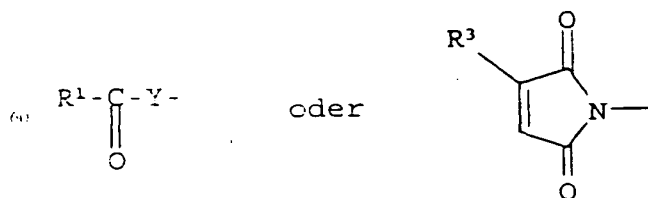
30 deutet und Y für O oder NR^2 steht, wobei R^2 für H oder C_1-C_2 -Alkyl steht, oder eine phosphorhaltige, insbesondere phosphat-, pyrophosphat- und phosphitgruppen-haltige Gruppe.

Vorzugsweise sind die freien Valenzen von Me durch Alkyl, Aryl, Alkoxy, eine Gruppe der Formel R^1COY- , worin R^1 und Y die oben angegebenen Bedeutungen besitzen oder eine phosphorhaltige Gruppe abgesättigt, wobei Gruppen der Formel R^1COY- besonders bevorzugt sind.

35 Die Gruppe der Formel R^1COY- ist vorzugsweise abgeleitet von Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Sorbinsäure, Vinyllessigsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure oder Citraconsäure, wobei Acrylsäure und Methacrylsäure besonders bevorzugt sind.

Der Rest R (wenn vorhanden) stellt ein divalentes Bindeglied zur reaktionsfähigen funktionellen Gruppe X dar. R kann somit ein divalenter organischer Rest sein, der sich an ein Sauerstoffatom des Kerns A oder des Segmentes MeO oder an ein Metall oder Halbmetall Me einerseits und an die reaktionsfähige funktionelle Gruppe andererseits anbinden läßt. Im allgemeinen steht R für die oben bereits genannten Reste, wobei der Alkoxy- bzw. Acyloxyrest nicht mit dem Sauerstoffatom an eines der erwähnten Sauerstoffatome des Kerns oder der Gruppen MeO oder $R(O)$ gebunden sein kann. Die Wahl der Gruppe R richtet sich nach den gewünschten Eigenschaften der Partikel und nach der Art der reaktionsfähigen funktionellen Gruppe X. Bevorzugte Reste R sind Alkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxy, Acyloxy oder ein nach Entfernung der beiden phenolischen Wasserstoffatome verbleibender Bisphenol A, B oder F-Rest.

45 Die reaktionsfähige funktionelle Gruppe soll in der Lage sein, chemische Umsetzungsreaktionen mit anderen funktionellen Gruppen einzugehen, die entweder in den Partikeln bereits vorhanden sind oder extern in Coreaktanten vorliegen. Insbesondere soll sie in der Lage sein, eine Polymerisation (inclusive Polykondensation und Polyaddition) einzugehen, so daß Vernetzung und/oder Härtung erfolgt. Brauchbare Gruppen X sind insbesondere Epoxigruppen, Isocyanatgruppen, Gruppen mit mindestens einem aktiven Wasserstoffatom oder Gruppen mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung. X kann direkt an B oder ein Sauerstoffatom des Kerns gebunden sein, beispielsweise kann eine Vinylgruppe an eine Alkylgruppe gebunden sein, so daß $-(B)_nX$ für eine Alkenylgruppe steht. X kann auch über ein Bindeglied Z an B gebunden sein. Z ist im allgemeinen O, NR^2 , wobei R^2 für H oder C_1-C_2 -Alkyl steht, OCO, COO, NHCO oder CONH. Bevorzugte Gruppen X mit einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung sind solche der Formel



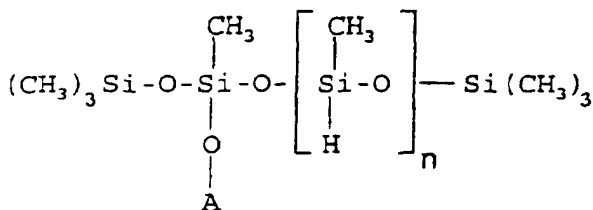
- 65 worin R^1 den nach Entfernung der Carboxylgruppe verbleibenden Rest einer ethylenisch ungesättigten C_2-C_3 -Monocarbonsäure oder C_2-C_3 -Dicarbonsäure bedeutet, Y für O oder NR^2 steht und R^2 und R^3 , die gleich oder verschieden sein können, für H oder C_1-C_2 -Alkyl stehen. R^1 ist vorzugsweise abgeleitet von Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Sorbinsäure, Vinyllessigsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Citraconsäure. Ein Beispiel für X ist die Acryl-

oder Methacrylgruppe, die vorzugsweise über O oder NH an B gebunden ist.

Eine bevorzugte Ausführungsform sind Partikel, bei denen der Kern A Siliciumdioxid, Titandioxid oder ein Si/Al-Mischoxid ist, -B-X für $(\text{MeO})_x\text{Me}(\text{O})_{y1}(\text{CH}_2)_n\text{OCOCR}^2 = \text{CH}_2$ oder $(\text{MeO})_x\text{Me}(\text{O})_{y1}\text{CH}_2\text{CHO}(\text{CH}_2)_n\text{OCOCR}^2 = \text{CH}_2$ steht, wobei Me für Si, Al, Ti oder Zr, x für 1 oder 2, y1 für 0 oder 1, n für 2 bis 6 und R² für H oder CH₃ steht, wobei die freien Valenzen von Si, Al, Ti oder Zr durch Alkoxyreste abgesättigt und/oder an Sauerstoffatome des gleichen oder eines anderen Kerns A gebunden sind.

Gruppen mit aktiven Wasserstoffatomen sind Hydroxylgruppen, primäre und sekundäre Aminogruppen, Thiolgruppen und Silanreste.

Eine Ausführungsform mit Silanresten sind Partikel, bei denen die Seitenketten durch einen Polyalkylhydrogensiloxanrest (Me = Si; x = 30-100; y1 und y2 = 0; X = H) gebildet wird. Derartige Partikel lassen sich beispielhaft anhand folgender Formel veranschaulichen:



A = Kern

n = 30 bis 100, insbesondere 30 bis 50

A-O- kann dabei an ein beliebiges Silanatom gebunden sein. Aufgrund der mehreren Silangruppen können auch mehrere Kerne an die Siloxankette gebunden sein. Partikel dieser Art sind zur Umsetzung mit Siliconen und Epoxiden und als Haftungsverbesserer brauchbar.

Die erfindungsgemäßen Partikel besitzen in der Regel mehrere Seitenketten. Es ist dann möglich, Gruppen X mit unterschiedlicher Reaktivität einzubauen. Aufgrund der unterschiedlichen Reaktivität lassen sich die Eigenschaften der Partikel variieren, beispielsweise lassen sich Materialien mit dualen oder sogar multiplen Härtungsfunktionen herstellen.

Die erfindungsgemäßen Partikel sind im allgemeinen in Wasser unlöslich, sie können aber in Wasser oder anderen Medien, in welchen sie unlöslich sind, mittels üblicher Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden dispergiert werden. Sie können auch aus fester Schmelze verarbeitet werden, weil sie Schmelz- und Erweichungspunkte <300°C, vorzugsweise <250°C, besitzen. Im Vergleich zu den entsprechenden mittels Sol-Gel-Prozess hergestellten Produkten besitzen sie in der Schmelze eine wesentlich verbesserte "Heat History", weil der anorganische Kern die organischen Bestandteile im Makromolekül zumindest temperär schützt. Unter dem Terminus "Heat History" bei Schmelzmassen versteht der Fachmann alle die kritischen Parameter, die beim Aufschmelzen und in der Schmelze die organischen Bestandteile thermisch schädigen und damit die Endigenschaften, wie z. B. Wärmestabilität, negativ beeinflussen. Sie hierzu R. Jordan "Schmelzklebstoffe" Bd. 4a (1985) und Bd. 4b (1986), Hinterwaldner-Verlag, München. - Mit diesen erfindungsgemäßen Partikeln läßt sich diese "Heat History" essentiell verbessern und die Thermosensibilität erheblich reduzieren, was vor allem beim Compoundieren und Applizieren der damit hergestellten Schmelzmassen von Vorteil ist.

Darüberhinaus sind die erfindungsgemäßen Partikel in inerten Lösungsmitteln, wie Aceten, Methyläthylketon, Alkoholen (Methanol, Ethanol, Butanol, etc.), Essigsäureethylester etc., sowie in zahlreichen Coreaktanten löslich, die mit der reaktionsfähigen funktionellen Gruppe X zur Reaktion gebracht werden können. Beispielsweise sind die Partikel in einer großen Zahl ethylenisch ungesättigter Monomere, wie vinylaromatischen Verbindungen, beispielsweise Styrol, Estern der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit C₁-C₁₂-Alkanolen oder C₁-C₁₂-Alkandiolen, z. B. Methylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, Ethylhexylmethacrylat, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid und Methacrylamid sowie die N-C₁-C₁₂-alkylierten Produkte davon, Vinyl-C₁-C₁₂-alkylether, Ester von Vinylalkohol mit C₁-C₁₂-Alkencarbonsäuren, insbesondere Vinylacetat, Vinylpropionat, N-Vinylacetamide, insbesondere N-Vinylpyrrolidon, C₂-C₈-Olefine, insbesondere Ethylen und Propylen, Butadien oder Isopren etc., zumindest soweit löslich oder dispergierbar, daß eine Copolymerisation mit den Monomeren vorgenommen werden kann. Durch die Copolymerisation entsteht ein polymeres Netzwerk, in das die Partikel kovalent eingebunden sind.

Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Partikel werden auch von der Art und dem Mengenanteil der Kernpartikel und der Metalle bzw. Halbmetalle Me in den Seitenketten bestimmt. Mit steigendem Gehalt an diesen Komponenten steigt die Hochtemperaturbeständigkeit der Partikel bis Temperaturen oberhalb 350°C und sogar oberhalb 400°C. Es lassen sich Tg-Werte von bis zu 600°C erzielen. Die Temperaturbeständigkeit solcher Produkte liegt im allgemeinen 50 bis 100°C über dem jeweiligen Glasübergangspunkt. Besonders hochtemperaturbeständige Materialien erhält man, wenn man für die Metalle bzw. Halbmetalle in den Seitenketten Si, Ti und Zr kombiniert.

Die erfindungsgemäßen Partikel können durch geeignete Wahl der reaktionsfähigen Gruppen X mit sich selbst zu Homopolymerisaten, vor allem aber mit anderen Reaktionspartnern zu Copolymerisaten umgesetzt werden, beispielsweise wenn man als Reaktionspartner die oben genannten ethylenisch ungesättigten Verbindungen einsetzt. Auf diese Weise lassen sich die Eigenschaften der erhaltenen Produkte nahezu beliebig variieren.

Die Homopolymerisation oder die Copolymerisation mit den Reaktionspartnern (Coreaktanten) erfolgt in üblicher, dem Fachmann bekannter Weise, beispielsweise durch radikalische Polymerisation, wenn X für ethylenisch ungesättigte Gruppen steht und ethylenisch ungesättigte Monomere als Reaktionspartner verwendet werden. Geeignete Initiatoren für die Polymerisation sind beispielsweise organische Peroxide und Hydroperoxide, wie Benzoylperoxid, t-Butylhydroperoxid, Persulfat, wie Natriumpersulfat, Natriumperoxydisulfat, Wasserstoffperoxid, Azoverbindungen, wie Azobisisobutyronitril etc. Die radikalische Copolymerisation kann auch durch Licht, beispielsweise UV-Strahlen oder Tageslicht, in Gegenwart von Fotoinitiatoren oder Elektronenstrahlen initiiert werden. Auch hitzhärtbare Systeme auf Basis von Epoxiden, ethylenisch ungesättigten Verbindungen und Isocyanaten kommen in Betracht.

Polyadditionssysteme liegen vor, wenn eine der Komponenten im System Epoxy- oder Isocyanatgruppen und die andere Komponente Gruppen mit aktiven Wasserstoffatomen aufweist. Beispielsweise können die erfindungsgemäßen Partikel, bei denen X für eine Epoxy- oder Isocyanatgruppe steht, mit Alkoholen oder primären oder sekundären Aminen, insbesondere Poyolen und Polyaminen, zur Reaktion gebracht werden.

- 5 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Partikel erfolgt ausgehend vom Kern A, wobei das gewählte Oxid in fester, feinteiliger Form eingesetzt wird. Die mittlere Teilchengröße und die spezifische Oberfläche der Kernpartikel liegen im allgemeinen in den oben für die erfindungsgemäßen Partikel angegebenen Bereichen. Brauchbare Kernpartikel sind im Handel erhältlich, beispielsweise als hochdisperse Kieselsäure, wie Aerosil® der Degussa AG, Frankfurt, HDX 80, 100 und 600 der Wacker-Chemie GmbH, München und Cab-O-Sil® der Cabot Corp., Boston, Mass., USA oder hochdisperses
10 Titandioxid, wie Titandioxid P25 der Degussa AG. Auch die Mischoxide sind im Handel erhältlich, z. B. Si-Al-Mischoxide unter der Bezeichnung Aerosil® MOX und COK der Degussa AG.

- Die Anbindung des Restes B, des Restes -B-X bzw. der funktionellen Gruppe X erfolgt ausgehend von den Kernpartikeln in fester Form in einem Verfahrensschritt in Gegenwart von starken Säuren. Im allgemeinen wird das die Seitenkette -BX bzw. die Gruppe -B- bildende Material vorgelegt und die Kernpartikel werden eingearbeitet, beispielsweise
15 durch Rühren. Zweckmäßigerweise wird dabei bei erhöhter Temperatur gearbeitet, die im allgemeinen im Bereich von 30 bis 80°C liegt. Alternativ können die Kernpartikel auch mit dem die Seitenketten bildenden Material imprägniert werden.

- Falls erforderlich, wird zu dem erhaltenen Gemisch dann ein Reagens gegeben, das in der Lage ist, die Umsetzung mit den OH-Gruppen des Kerns A zu bewirken. Im allgemeinen handelt es sich dabei um eine starke Säure, einschließlich
20 Lewis-Säuren, die als Katalysator die Umsetzung bewirkt. Die Menge an starker Säure liegt im allgemeinen im Bereich von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Kernpartikel. Geeignete starke Säuren sind anorganische und organische Säuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Methansulfonsäure oder p-Toluolsulfonsäure. Zweckmäßigerweise gibt man ein Tensid (insbesondere ein anionisches oder nicht-ionisches Tensid) in einer Menge von im allgemeinen 0.1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Kernpartikel, zu, um die Benetzung der Kernpartikel zu erleichtern.

- 25 Die Umsetzung wird bei der oben genannten Temperatur durchgeführt, die Reaktionszeit liegt im allgemeinen im Bereich von 10 Minuten bis 5 Stunden. Nach beendeter Reaktion wird die starke Säure mit einer Base, beispielsweise Natrium- oder Kaliumhydroxid, neutralisiert. Die dabei gebildeten Salze können gewünschtenfalls mittels Ionenaustauscher entfernt werden.

- Die Anbindung der Seitenkette -B-X kann in einer Stufe durch Umsetzung mit einer Verbindung Y-B-X erfolgen, wobei X für eine Gruppe steht, die in der Lage ist, mit den Hydroxidgruppen auf der Oberfläche der Kernpartikel zu reagieren. Geeignete Gruppen Y sind beispielsweise Hydroxygruppen, Epoxygruppen, Halogene, metallorganische Gruppen, wie Trialkoxysilan- oder Trialkoxytitan-Verbindungen, wobei die freie Valenz von Si und Ti durch die Gruppe B-X abgesättigt ist. Beispiele für brauchbare Verbindungen Y-B-X sind Acryl- oder Methacryloxypropyl-trimethoxysilan, Acryl- oder Methacryloxypropyl-trimethoxytitan, Glycidylacrylat oder -methacrylat, Epoxide mit einer, insbesondere 2 oder
35 mehreren Epoxygruppen, wie Glycidol, Mono- und Diepoxide auf Basis von Bisphenol, Novolak und Kresolen, 2,3-Epoxypropylurethan mit mindestens einer verkappten Isocyanatgruppe, 2,3-Epoxypropylmethacrylat, Allylglycidylcarbonate, Glycidylevanurate, wie Alkoxy-diglycidylevanurate, Alkylglycidylether und Glycerlamine etc. MeO-Brücken in der Seitenkette können durch Zugabe der entsprechenden monomeren oder polymeren Metallalkoxylate oder der partiellen Hydrolyseprodukte davon, beispielsweise Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetraäthoxytitan, Dimethoxydisilanol, Polydimethoxysiloxan, Aluminiumisopropylat etc. eingeführt werden. Die für die Einführung der Seitenkette -B-X erforderlichen Ausgangsverbindungen sind im Handel erhältlich oder können in dem Fachmann bekannter Weise hergestellt werden. Auch die Ausgangsverbindungen für die Herstellung der Partikel mit einer Polyalcylhydrogensiloxanseitenkette ist im Handel erhältlich als Baysilone-Öl MII 15 der Bayer AG.

- Alternativ kann die Einführung der Seitenkette in zwei Stufen erfolgen, indem zunächst der Rest B eingeführt wird und im Anschluß daran die Gruppe X mit dem Rest B verbunden wird. Die Einführung des Restes B erfolgt durch Umsetzung der Kernpartikel mit einer Verbindung Y-B-Y', wobei Y die oben genannten Bedeutungen besitzt. Y' steht für eine Gruppe, die in der Lage ist, mit dem zur Einführung der Gruppe X verwendeten Reaktionspartner zu reagieren. Im allgemeinen hat Y' die gleichen Bedeutungen wie Y. Geeignete Verbindungen Y-B-Y' sind beispielsweise Metallalkoxidverbindungen, wie Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetraäthoxytitan, Poly-(diethoxysiloxan), Poly-(dimethoxysiloxan), Diethoxysiloxan-s-butylaluminat, Diethoxysiloxan-ethyltitanat, Poly-(diäthyltitanat), Poly-(octylenglykoltitanat), sowie die in der DE 40 20 316 A beschriebenen Silicium-, Aluminium- und Titanverbindungen. Auch diese Verbindungen sind im Handel erhältlich (z. B. von Kenrich Petrochemicals, Inc., Bayonne, N.J., USA oder Gelest, Inc., Tully City, P.A., USA) oder in dem Fachmann bekannter Weise herstellbar.

- Das erhaltene Produkt wird dann in einem weiteren Schritt mit einem Reagenz zur Einführung der funktionellen Gruppe X umgesetzt. Geeignete Reagentien sind beispielsweise Metallalkoxide, wobei eine Valenz des Metalls mit der funktionellen Gruppe abgesättigt ist. Beispiele für derartige Verbindungen sind Isopropyl-dimethacrylisostearoyltitanat, Alkoxy-trimethacrylyltitanat, wobei Alkoxy für CH_3O - $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$ steht, sowie die entsprechenden Siliziumverbindungen etc. Diese Verbindungen sind von der Firma Kenrich Petrochemicals, Inc., Bayonne, U.S.A. erhältlich oder können in dem Fachmann bekannter Weise hergestellt werden.

- 60 Durch Zugabe von Metallalkoxiden, bei denen mindestens eine Valenz des Metalls durch einen von einem Alkoxid verschiedenen Rest abgesättigt ist, können weitere an Me gebundene organische Reste eingeführt werden. Hierfür brauchbare Verbindungen sind beispielsweise Isopropyl-trisostearoyltitanat, Isopropyl-tridodecylbenzoylsulfonyltitanat, Isopropyl-tridodecylphosphatititanat, Isopropyl(4-amino)benzylsulfonyl-di(4-dodecyl)benzoylsulfonyltitanat, Isopropyl-tridodecylpyrophosphatititanat, Isopropyl-tri(N-ethylendiamino)ethyltitanat, Didodecylbipyrophosphatoethyltitanat, Didodecylphosphato-ethyltitanat, Didodecylpyrophosphato-ethyltitanat, Dibutyl-, -methylpyrophosphato-ethyltitanat, Tetraisopropyl-tridodecylphosphatititanat, Tetraäthyl-tridodecylphosphatititanat, Tetra(2,2-dialkyl-oxymethylbutyl)-di-didodecylphosphatititanat, Dimethacryl-oxoethyltitanat, Neolalkoxy-tridecanoyltitanat, Neolalkoxy-tridodecylbenzoylsulfonyltitanat, Neolalkoxy-tridodecylphosphatititanat, Neolalkoxy-tridodecylpyro-
65

phosphatortitanat, Neoalkoxy-tri(N-ethylendiamino)ethylitanat, Neoalkoxy-tri(m-amino)phenylitanat, und die entsprechenden Zirkoniumverbindungen. Auch diese Verbindungen sind von Kenrich Petrochemicals, Inc. erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Partikel sind hervorragende Rückgratpolymere und Rückgratbindemittel und bilden eine neue und innovative Stoffklasse auf dem Markt. Sie lassen sich allein oder mit Coreaktanten zur Herstellung von Beschichtungs-, Überzugs-, Polymer-, Form-, Verguß-, Kleb- und Dichtmassen, Lacken, Oberflächenvergütungsmitteln, Massen für den Dental-, Kosmetik- und Medizinbereich und/oder als Bindemittel für Holzwerkstoffe und Steinmassen und dergleichen formulieren. Solche Formulierungen können mit üblichen Hilfsstoffen, wie

- Additiven, wie zähelastifizierende Stoffe-, Licht- und Alterungsschutzmittel, Weichmacher, Gleitmittel, Antistatika, Haftvermittler
- anorganischen und organischen Füllstoffen und Verstärkungsmitteln, wie Calciumcarbonat, Kaolin, Leicht- und Schwerspate, Siliciumoxide, Erdalkalioxide, Metalloxide und -pulver, Mikrohohlkörper, Ruße, Holzmehle, Fasern aus α -Cellulose, Glas, Polyamid, Polyester, Graphit und Kohlenstoff
- Pigmenten und Farbstoffen, wie Weißpigmente, Tiandioxid, Farbrüße, Azopigmente und dgl.

modifiziert werden.

Die erfindungsgemäßen Partikel lassen sich vorteilhaft in Beschichtungsmassen einarbeiten. Die erhaltenen Beschichtungen, Filme und Coatings besitzen je nach Vernetzungsdichte hervorragende mechanische und physikalische Eigenschaften. So wird die Kratzfestigkeit im Vergleich zu Materialien, die nach dem Sol-Gel-Prozeß erhalten wurden, signifikant verbessert. Auch die Gaspermeationswerte, z. B. gegenüber Sauerstoff und Stickstoff, sind bei Filmen aus den erfindungsgemäßen Partikeln deutlich verbessert.

Durch die Einlagerung der Partikel haben sich insbesondere auch Veränderungen viskoelastischer Kenngrößen im Vergleich zu den unmodifizierten Polymerproben ergeben. Bei einer harmonischen Wechselbeanspruchung einer (polymeren) Probe folgt die Dehnung - wie in vielen anderen physikalischen Ursache-Wirkungs-Beziehungen - der mechanischen Wechsellastspannung verzögert nach. Der im Hooke'schen Gesetz auftretende Elastizitätsmodul E , der ein Maß für den Widerstand von Materialien gegenüber mechanischen Beanspruchungen (Festigkeit) ist, ist deshalb komplex anzusetzen ($E' + iE''$), wobei der Speichermodul E' und der Verlustmodul E'' temperatur- und frequenzabhängig sind. Auch für die Module E' und E'' drücken sich die Dispersionsrelationen in Analogie etwa zu den komplexen Größen Permeabilität und Dielektrizitätskonstante in Kramers-Kronig-Beziehungen aus.

Die Module E' und E'' sind mit der Dynamisch-Mechanischen Thermoanalyse (DMTA) zu bestimmen. Hierzu werden Folien, Schichten oder auch Fasern einer harmonischen Erregerschwingung im Bereich von 0,01 bis 200 Hz ausgesetzt und dabei gleichzeitig temperaturprogrammiert erwärmt.

Als abgeleitete charakteristische Materialparameter erhält man den Dämpfungsfaktor $\tan \delta = E''/E'$ sowie die Glasübergangstemperatur T_g , oberhalb der die Materialien erweichen. Die T_g ergibt sich aus der Lage des maximalen Verlustmoduls.

Die Ergebnisse der dynamisch-mechanischen Messungen sind den Anwendungsbeispielen zu entnehmen. Diese Ergebnisse können nur durch eine äußerst effiziente heterogene Copolymerisation zwischen den ausgedehnten Oberflächenbereichen der reaktiven Partikel und dem organischen Substrat erklärt werden (Erhöhung der polymeren Netzwerk-dichte). Damit geht eine überdurchschnittliche Verbesserung makroskopischer Eigenschaften wie z. B. Hochtemperaturstabilität, Kratz- und Abriebfestigkeit sowie Verbundfestigkeit und Gasbarrierewirkung einher. Um diese Ergebnisse in ihrer Wirkung einschätzen zu können, ist auf die Untersuchungen von anderen polymeren Nanokompositen mit eingelagerten polymerisationsinaktiven Teilchen zu verweisen (T. Lun, T.J. Pinnavaia, Chem. Mater. 5 (1994) 2216; W. Helbert, J.N. Cavatile, A. Dufresne, Polym. Composites 17 (1996) 604), wo eine signifikante Erhöhung des Speichermoduls nur im oberhalb von T_g liegenden Erweichungsbereich festgestellt werden konnte. Zudem bleibt in diesen Systemen die Glasübergangstemperatur durch den nanoglobularen Füllstoff weitgehend unbeeinflusst.

Durch die kovalente Einbindung der Partikel erhöht sich der Speichermodul im gesamten vermessenen Temperaturbereich beträchtlich.

Dadurch sind Temperaturbeständigkeiten und Verbundfestigkeiten bis zu 500°C und höher, extreme Kratz- und Abriebfestigkeiten, ausgeprägte Sperrwirkungen gegenüber Gasen, wie Stickstoff und Sauerstoff, sowie gute adhäsive Verbundfestigkeiten neben hoher Chemikalien-, Langzeit- und Alterungsbeständigkeit gegeben.

Die erfindungsgemäßen Partikel können allein und auch mit Coreaktanten geschäumt werden. Zum Herstellen solcher Schäume lassen sich bekannte chemische Treibmittel, wie Azoverbindungen, Azodicarbonamide, Hydrazin-Derivate, Semicarbazide; aber auch Gase, wie Stickstoff, Kohlendioxid, Wasserstoffperoxid und andere anorganische und organische Perverbindungen, sowie Bläsmittel, wie z. B. Calciumcarbid, die in Kontakt mit Wasser Gase bilden, einsetzen.

Die mit den erfindungsgemäßen Partikel hergestellten Schäume besitzen herausragende Widerstandseigenschaften im Brandfalle, weil sie eine hohe Glasübergangstemperatur besitzen und durch den hohen Gehalt an anorganischen Bestandteilen nur begrenzt oder überhaupt nicht brennbar sind. Je nach Schaumart wirkt sich zusätzlich neben der hohen Temperaturbeständigkeit auch der sehr gute Isolationswert positiv aus.

Darüberhinaus entwickeln die Partikel an den Grenzflächen zwischen Fügeteiloberflächen und Klebstofffilm sehr hohe adhäsive Kräfte ohne die Kohäsionsfestigkeit der ausgehärteten Klebschicht - selbst bei hohen Temperaturen - zu beeinträchtigen.

Falls die Partikel phosphorhaltige Gruppen aufweisen, wird bessere Korrosions- und Wasserbeständigkeit erzielt.

Außerdem hat sich gezeigt, daß bei der Anwendung der erfindungsgemäßen Partikel in Zusammensetzungen überraschenderweise keine der Rheologie verbessernden Additive und bei mit Mineralstoffen gefüllten Systemen keine Thixotropier- und Antisiedimentationsmittel erforderlich sind. Die Transparenz der Zusammensetzungen wird selbst bei hohen Gehalten an Partikeln nicht negativ beeinflusst.

Beispiele

Die Beispiele erläutern die Erfindung ohne sie zu beschränken. Die in den Beispielen verwendeten Abkürzungen haben folgende Bedeutungen:

5

Partikel Kern A

Rohstoff	Abkürzung	Partikelgröße (mittlere)	Oberfläche nach BET (DIN 6613 1) m ² /g
Hochdisperse			
15	Kieselsäure	HDK 600	40 nm
		HDK 100	0,5mm
	Mischoxid	HDK 80	30 nm
20	(98,3 % SiO ₂ + 0,3-1,3 % Al ₂ O ₃)		
			200+/-50
			—
			80+/-20

25

Partikel Seitenketten B-X

Rohstoff	Abkürzung
Methacryloxypropyltrimethoxysilan	MEMO
3-Aminopropyltrimethoxysilan	APMO
30	Oligomeres alumo-siloxanmodifiziertes Methacryloxypropyltrimethoxysilan
	MEMO AL
	Polymethyl-H-Siloxan mit ca. 40 -Si-H-Gruppen
	MH 15
	Aluminiumisopropylat, 97 Gew.-%
	ALUPROP
	Glycidylmethacrylat
	GMA
35	Zirkonium-IV-ethylat
	ZIRKO

Comonomer/Reaktiver Löser für Partikel

Rohstoff	Abkürzung
40	Tetraethoxypentaerythritetraacrylat
	Mo 10
	Bisethoxy-bis-phenol A-diacrylat gelöst in Tripropylenglykoldiacrylat
	Mo 20
	Trisethoxy-trimethylolpropantriacyrat
	TETMPTA
	1,2-Epoxy-cyclohexan-4-carbonsäure-4'-(1,2'-epoxy-cyclohexyl)-methylester
	Mo 30
	Trimethylolpropantriacyrat
	TMPTA
45	Trisethoxy-2,4,6-triamino-s-triazintriacyrat
	Viaktin 5970

Diverses

50	Netzmittel wäßrige Natriumdodecylsulfatlösung, 30 Gew.-%-ig
	Katalysator wäßrige Methansulfonsäure, 70 Gew.-%-ig
	GT Gewichtsteile
	ESH Elektronenstrahlhärtung

55

Herstellung

Die Rezepturen der Beispiele 1 bis 11 sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Herstellung der Beispiele 1 bis 11

60

Die Rohstoffe und Zusammensetzungen der erfindungsgemäßen Partikel gehen aus Tabelle 1 hervor, während die Herstellung nachstehend beschrieben ist.

In einem Rührgefäß wird das jeweilige Comonomere vorgelegt und auf die vorgegebene Reaktionstemperatur erwärmt. Bei Erreichen der Reaktionstemperatur werden die angegebenen Mengen an Kernmaterial A und die Verbindungen B-X unter intensivem Rühren alternierend in das flüssige Comonomer eingetragen und homogen verteilt. Anschließend erfolgt unter Rühren während 15 Minuten der Zusatz von Wasser und der Netzmittel und Katalysatormengen gemäß Tabelle 1. Anschließend wird bei der jeweiligen Reaktionstemperatur weitergerührt. Zum Schluß neutralisiert man gegebenenfalls mit 50%-iger wäßriger Natriumhydroxidlösung während etwa 15 Minuten und kühlt das Reaktionsge-

misch auf Raumtemperatur ab. Im Beispiel 11 wird kein Comonomer als Vorlage benötigt. Hier wird MH 15 vorgelegt.

Beispiel 12

30,0 GT HDK 100 wurden in 10,0 GT GMA angeteigt und anschließend mit 60,0 GT eines Gemisches bestehend aus 12 Gew.-% TMPTA und 88% TETMPTA vermischt. Dieses Gemisch wird 45 Minuten in einer Fritsch Planetenkugelmühle "Pulverisette 5" unter Verwendung von Zirkonium-(IV)-oxid-Kugeln (4 Kugeln Ø 20 mm; 15 Kugeln Ø 10 mm; Mahlbechervolumen 75 ml) bei einer Rotationsgeschwindigkeit der Mahlbecher von 360 min⁻¹ gemahlen. Anschließend tropft man 0,2 ml 70 Gew.-%ige wäßrige Perchlorsäure zu, damit die kovalente Anbindung über die Epoxygruppe des GMA an das Kernmaterial A erfolgt. Nach weiterer etwa 20-minütiger Mahlung ist die erhaltene kolloidale Disper- sion nach bekannten Methoden verarbeitbar. Hinsichtlich der Eigenschaften siehe Tabelle 2.

Beispiel 13

In einem Rührgefäß mit aufgesetztem Rückflußkühler werden 46 GT HDK 600 und 34 GT MEMO in 200 GT Aceton gelöst und zum Sieden erwärmt. Anschließend werden unter intensivem Rühren schnellstens 20 GT ALUPROP zudo- siert. Nach etwa 5 Minuten erfolgt die Zugabe von 13 GT Wasser, 2,45 GT Netzmittel- und 1,3 GT Katalysatorlösung in- nerhalb von 15 Minuten. Bei 56°C wird eine Stunde weitergerührt. Anschließend wird das Reaktionsprodukt gegebenen- falls mit 50%iger Natriumhydroxidlösung neutralisiert und das inerte Lösemittel unter Vakuum abdestilliert. Die reine Reaktionsmasse ist bei Raumtemperatur halbfest bis fest und besitzt thermoplastische Eigenschaften.

Tabelle 1: Zusammensetzungen (Rezepturen) der Beispiele 1 bis 11

Beispiel	Comonomer Reaktiver Löser	Kernmaterial A	Seitenketten B-X	Wasser	Netzmittel + Katalysator- lösung	Reaktions- temperatur	Reaktions- dauer
01	GT 66,25 Mo 20	GT 22,5 HDK 600	GT 11,25 MEMO	GT 2,9	GT 0,54+ 0,50	°C 80	min 105
02	62,5 Mo 10	17,5 HDK 600	12,5 MEMO + 7,5 ALUPROP	4,875	0,92+ 1,00	80	105
03	39,75 Mo 30 + 26,50 TMPTA	22,5 HDK 600	11,25 MEMO	2,9	0,54+ 0,50	60	75
04	66,25 Mo 20	22,5 HDK 600	11,25 MEMO	2,8	0,54+ 2,0	66	150
05	62,5 Mo 10	17,5 HDK 600	12,50 MEMO + 7,50 ALUPROP	4,58	0,92+ 2,0	70/ 78	30 180
06	62,5 Mo 10	25,0 HDK 600	12,5 MEMO AL	1,25	0,236+ 0,200	80	90
07	66,25 Mo 30	22,5 HDK 600	11,25 MEMO AL	1,45	0,270+ 0,250	60	30
08	62,50 Mo 10	17,5 HDK 600	12,5 MEMO AL + 7,5 ZIRKO	1,9	0,350+ 0,250	80	90
09	66,25 Mo 30	22,5 HDK 600	11,25 APMO	1,65	0,230+ 0,250	60	20
10	62,5 Mo 10	17,5 HDK 80	11,25 MEMO AL + 8,75 ZIRKO	1,9	0,360+ 0,250	80	90
11		20,0 HDK 600	80,0 MH 15	2,9	0,528+ 1,000	80	50

Vergleichsbeispiel 1

"Sol-Gel-Prozess"

In einem Dreihalskolben mit Rührer und Gasdurchleitung werden 40 ml TMPTA vorgelegt. Nach einstündiger kräftiger Spülung mit Reinstickstoff wird eine Lösung bestehend aus 0,5 GT NA in 10 ml absolutem Ethanol innerhalb von 5 Minuten zugesetzt. Nach weiterem 10-minütigem Rühren dosiert man 7,5 ml wasserfreies 2-Amin-ethanol innerhalb von 20 Minuten zu. Anschließend wird noch 4 Stunden bei 50°C unter ständiger N₂-Ein- und Durchleitung weitergerührt. Danach gibt man innerhalb von 15 Minuten 10 ml Orthokieselsäureethylester zu, sodann wird zum Reaktionsgemisch eine Lösung von 0,25 g Netzmittel (Natriumdeceylsulfat) gelöst in 5 ml Wasser innerhalb einer Stunde zuge-

tropt. Es wird noch eine Stunde bei 50°C weitergeführt. Zum Schluß wird der Ansatz so schnell wie möglich auf Raumtemperatur abgekühlt. Dieses Reaktionsprodukt wurde im Vergleich mit den erfindungsgemäßen Partikeln geprüft (Tabelle 3).

Anwendungsbeispiele 14-16

5

Beispiel 14

Mit der kolloidalen Dispersion aus Beispiel 1 ist mit einem Rakel ein etwa 0,1 mm starker Film auf einem Silikon-Trennpapier hergestellt worden. Dieser Film ist anschließend mit Elektronenstrahlen (Dosis 80 kGy/180 keV-Anlage) unter Schutzgasatmosphäre (N_2) gehärtet worden. Dieser Film wurde der Dynamisch-Mechanischen Thermoanalyse (DMTA) unterzogen, um den Dämpfungsfaktor $\tan \delta = E''/E'$ und die Glasübergangstemperatur (T_g) zu bestimmen. Die Messungen wurden mit der Perkin Elmer-Anlage DMA 7e mit angelegten statistischen und dynamischen Erregerkräften von 200 mN bei einer Frequenz von 1 Hz im Temperaturbereich von -20 bis +250°C durchgeführt. In Fig. 1 ist zu erkennen, daß der Speichermodul für das erfindungsgemäße Partikel im Vergleich zum reinen Acrylat "Mo 20" bereits im unterhalb von T_g liegenden Erstarrungsbereich deutlich erhöht ist (bei 20°C um etwa einen Faktor 1,4). Im mechanischen Dispersionsgebiet tritt eine Verschiebung des Maximums von $\tan \delta$ ein und die Glasübergangstemperatur (T_g) liegt um einige 10 K höher (Fig. 2).

10

15

Beispiel 15

20

Mit der kolloidalen Dispersion aus Beispiel 2 wurde analog Beispiel 12 verfahren und ein Testfilm hergestellt. Diese Dispersions unterscheiden sich nur durch ihre Comonomere. Allein der Austausch des Comonomeren "Mo 20" (Beispiel 1) durch das Comonomere "Mo 10" demonstriert erfindungsgemäß eine weitere Verbesserung der viskoelastischen und makroskopischen Eigenschaften, die durch die Modifizierung des hochvernetzenden Tetraacrylats "Mo 10" erreicht wird und keinen Glasübergang mehr besitzt. Fig. 3 zeigt bereits beim unmodifizierten organischen Substrat eine weitaus höhere Temperaturstabilität des Speichermoduls im Vergleich zu "Mo 20" im Beispiel 1 (Fig. 1).

25

Durch die kovalente Einbindung der erfindungsgemäßen Partikel (Beispiel 2) erhöht sich der Speichermodul im gesamten vermessenen Temperaturbereich beträchtlich. Deshalb sind Temperaturbeständigkeiten von 600°C und eventuell höher, extreme Kratz- und Abriebfestigkeiten, ausgeprägte Sperreigenschaften gegenüber Gasen, wie Stickstoff und Sauerstoff, sowie gute adhäsive Verbundfestigkeiten neben hoher Chemikalien-, Langzeit- und Alterungsbeständigkeiten gegeben und realisierbar (Fig. 4). Weitere Eigenschaften im Vergleich zum Monomer "Mo 10" und Vergleichsbeispiel 1 (Sol-Gel-Prozeß) sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

30

Beispiel 16

35

Mit der kolloidalen Dispersion aus Beispiel 2 wurde eine Klebmasse mit folgender Zusammensetzung formuliert:

50,0 GT Reaktive Dispersion nach Beispiel 2

44,0 GT Füllstoff "Calciumcarbonat", gecoatet

5,0 GT Dibenzoylperoxidpaste, 50%-ig in Dioctylphthalat

1,0 GT N,N'-Dichylanilin

40

Zunächst wird in der reaktiven Dispersion das N,N'-Dichylanilin (Beschleuniger) homogen verteilt. Anschließend wird der Füllstoff bei leicht erhöhter Temperatur (40°C) homogen eingearbeitet. Zum Schluß setzt man den Reaktionsinitiator "Benzoylperoxidpaste" zu und verteilt ihn gleichmäßig in der Paste. Die fertige Masse hat eine Topfzeit (DIN 16920) von 25 Minuten/20°C. Mit dieser Masse wurden entfettete Stahlprüfkörper in einschnittiger Überlappung für den Zugscherversuch nach DIN 53283 geklebt. Nach 24-stündiger Lagerung von 10 Prüfkörpern bei Raumtemperatur wurden sie geteilt; d. h. 5 dieser Prüfkörper wurden 48 Stunden bei 200°C im Trockenschrank und anschließend 24 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Die anschließende Prüfung nach DIN 53283 ergab folgende Durchschnittswerte:

45

Zugscherfestigkeit

Härtung 24 Std./20°C 18 N/mm²

Härtung 24 Std./20°C und 17 N/mm²

Alterung 48 Std./200°C

50

Die hohe Glasübergangstemperatur der gehärteten Partikkeldispersion (Fig. 4) bestätigt die hohe Temperaturbeständigkeit solcher Massen ohne dabei Verlust an Verbundfestigkeiten in Kauf nehmen zu müssen. Die Klebschicht zeigte einen 100%-igen Kohäsionsbruch.

55

60

65

Tabelle 2

Härte, Kratz- und Abriebfestigkeit der Beschichtung nach Beispiel 12 im Vergleich zu 2 Handelsprodukten

	ESH - Dosis	Pendel- härte	Erichsen- Tiefung ¹	Diamant- nadelnach Vicard ²	Taber-Abraser Sandfall Methode
Produkt	[kGy]	[S]	[N]	[N]	[~ 10 % - total]
Esa Lux LR 1283 (Handelsprodukt) - Vergleich -	90	142	14/16 NH ³	2	1400 - 3300 U
Viaktin 5970 (Handelsprodukt) - Vergleich -	140	121	—	—	1500 - 2500 U
Beispiel 12 erfindungs- gemäß	60	144/152 NH ³	> 20	8	4500 - 9500 U

¹Erichsen = Stahlblech²Vicard² = Diamant³NH = Nachhärtung nach 12 Tagen

Tabelle 3

Eigenschaftsvergleiche mit Produkten nach dem Stand der Technik, dem Sol-Gel-Prozeß und dem Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

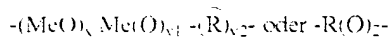
Produkt	ESH-Dosis [kGy]	Mikro- ritzhärte (Diamant) [N]	Erichsen Härte DIN 55350 (Prüfstab 318) [N]	Traber Abraser-Test DIN EN 438-2 [U]	Glanz Einstrahl- winkel DIN/ISO 900ff 60 °C ¹	Gaspermeation ² ml/h x m ² x bar DIN 53380 N ₂ O ₂	Trenn- faktor
Monomer Mo 10	40	3,5	4	2700	75,0/39,8	8,4 22,3	2,7
Vergleichs- beispiel 1 "Sol-Gel Prozeß"	40	5,0	5,5	5200	68,0/54,9	4,3 17,2	4,0
Beispiel 2 erfindungs- gemäß	40	8,0	7,5	8300	81,6/80,4	1,1 7,8	7,1

¹ Ausgangswert und nach
60 manuellen Kratzzyklen
mit Stahlwolle

² Papier (60 g)
Auftragsgewicht 15 g / m²

Patentansprüche

1. Hochtemperaturbeständige polymerisierbare Metalloxidpartikel mit einer Glasübergangstemperatur der Homopolymerisate von $\geq 100^\circ\text{C}$ und mit einem Kern A aus mindestens einem Oxid eines Metalls oder Halbmetalls der dritten bis sechsten Hauptgruppe, der ersten bis achten Nebengruppe des Periodensystems oder der Lanthaniden und mit mindestens einer über ein oder mehrere Sauerstoffatome des Oxids kovalent an den Kern gebundenen Gruppe $-(B)_x-X$, worin w für 0 oder 1 steht und B für einen Rest der Formeln



steht, wobei x für 0 bis 100, y₁, y₂ und z unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen und Me ein Metall oder Halbmetall der dritten bis sechsten Hauptgruppe oder der dritten bis achten Nebengruppe des Periodensystems bedeutet, wobei die freien Valenzen von Me eine Bindung an ein weiteres Sauerstoffatom des Kerns A und/oder eine Bindung über ein Sauerstoffatom an ein Me in einer anderen Gruppe B und/oder eine Bindung an ein Sauerstoffatom eines anderen Kerns A darstellen und/oder durch H, einen organischen Rest und/oder einen Trialkylsilyloxyrest abgesättigt sind.

R für divalentes Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Arylalkyl, Alkylaryl, Alkoxy, Acyl oder Acyloxy steht, wobei R gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 Reste substituiert, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Hydroxy, Alkoxy, Halogen und, im Falle von Aryl- oder Cycloalkylresten, auch Alkyl, und/oder durch ein oder zwei Sauerstoffatome in der Kette unterbrochen sein kann, und

X eine reaktionsfähige funktionelle Gruppe bedeutet.

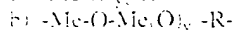
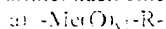
2. Partikel nach Anspruch 1, wobei die Gruppe oder die Gruppen $-BX$ mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Partikel, ausmachen.

3. Partikel nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Kern ein Si-, Al-, Ti- oder Zr-Oxid, oder ein Gemisch oder Mischoxid davon ist.

4. Partikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Me für ein Metall oder Halbmetall der dritten oder vierten Hauptgruppe oder der vierten Nebengruppe des Periodensystems steht.

5. Partikel nach Anspruch 4, wobei Me für Si, Ti, Al oder Zr steht.

6. Partikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei B ausgewählt ist unter



- c) $-\text{Me}-\text{O}-\text{Me}-\text{O}-\text{Me}(\text{O})_{y1}-\text{R}-$
 d) $-\text{R}-\text{O}-$
 e) $-\text{R}-$

worin y für 0 oder 1 steht und R die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzt.

7. Partikel nach Anspruch 6, wobei $-\text{Me}-\text{O}-\text{Me}-$ im Rest b ausgewählt ist unter

- $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$
 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-$
 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}-$
 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Zr}-$
 $-\text{Al}-\text{O}-\text{Ti}-$
 $-\text{Al}-\text{O}-\text{Zr}-$
 $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$

und $-\text{Me}-\text{O}-\text{Me}-\text{O}-\text{Me}-$ im Rest c für $-\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-\text{Zr}-$ steht.

8. Partikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei R für divalentes Alkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxy oder Acyloxy steht oder ein nach Entfernung der beiden phenolischen Wasserstoffatome verbleibender Bisphenol A, B oder F-Rest.

9. Partikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei X für eine Epoxygruppe, Isocyanatgruppe, eine Gruppe mit mindestens einem aktiven Wasserstoffatom oder eine Gruppe mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung steht.

10. Partikel nach Anspruch 9, wobei X für eine Epoxygruppe, eine Aminogruppe oder eine Gruppe der Formel



steht, worin R^1 den nach Entfernung der Carboxylgruppe verbleibenden Rest einer ethylenisch ungesättigten C_3 - C_8 -Monocarbonsäure oder C_4 - C_8 -Dicarbonsäure bedeutet und Y für O oder NR^2 , wobei R^2 und R^3 für H oder C_1 - C_4 -Alkyl stehen.

11. Partikel nach Anspruch 9 oder 10, wobei R für $-(\text{CH}_2)_n-$, $-\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2-$ oder $-\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2-\text{Z}-$ steht, worin n für 1 bis 6 und Z für einen nach Entfernung der beiden phenolischen Wasserstoffatome verbleibenden Bisphenolrest steht.

12. Partikel nach Anspruch 1, wobei A Siliciumdioxid, Titandioxid oder ein Si/Al-Mischoxid ist, $-\text{B}-\text{X}$ für

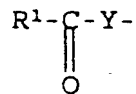
- $(\text{MeO})_x\text{Me}(\text{O})_{y1}(\text{CH}_2)_3\text{OCO}(\text{CR}^4=\text{CH}_2)$ oder
 $(\text{MeO})_x\text{Me}(\text{O})_{y1}\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OCO}(\text{CR}^4=\text{CH}_2)$ steht, wobei

Me für Si, Al, Ti oder Zr, x für 1 oder 2, y1 für 0 oder 1, n für 2 bis 6 und R^4 für H oder CH_3 steht;

wobei die freien Valenzen von Si, Al, Ti oder Zr durch Alkoxyreste abgesättigt und/oder an Sauerstoffatome des gleichen oder eines anderen Kerns A gebunden sind.

13. Partikel nach Anspruch 12, wobei MeOMe bzw. MeOMeOMe die in Anspruch 7 angegebenen Bedeutungen besitzt.

14. Partikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die freien Valenzen von Me durch Alkyl, Aryl, Alkoxy, eine Gruppe der Formel



worin R^1 und Y die in Anspruch 10 angegebenen Bedeutungen besitzen, oder eine phosphathaltige Gruppe abgesättigt sind.

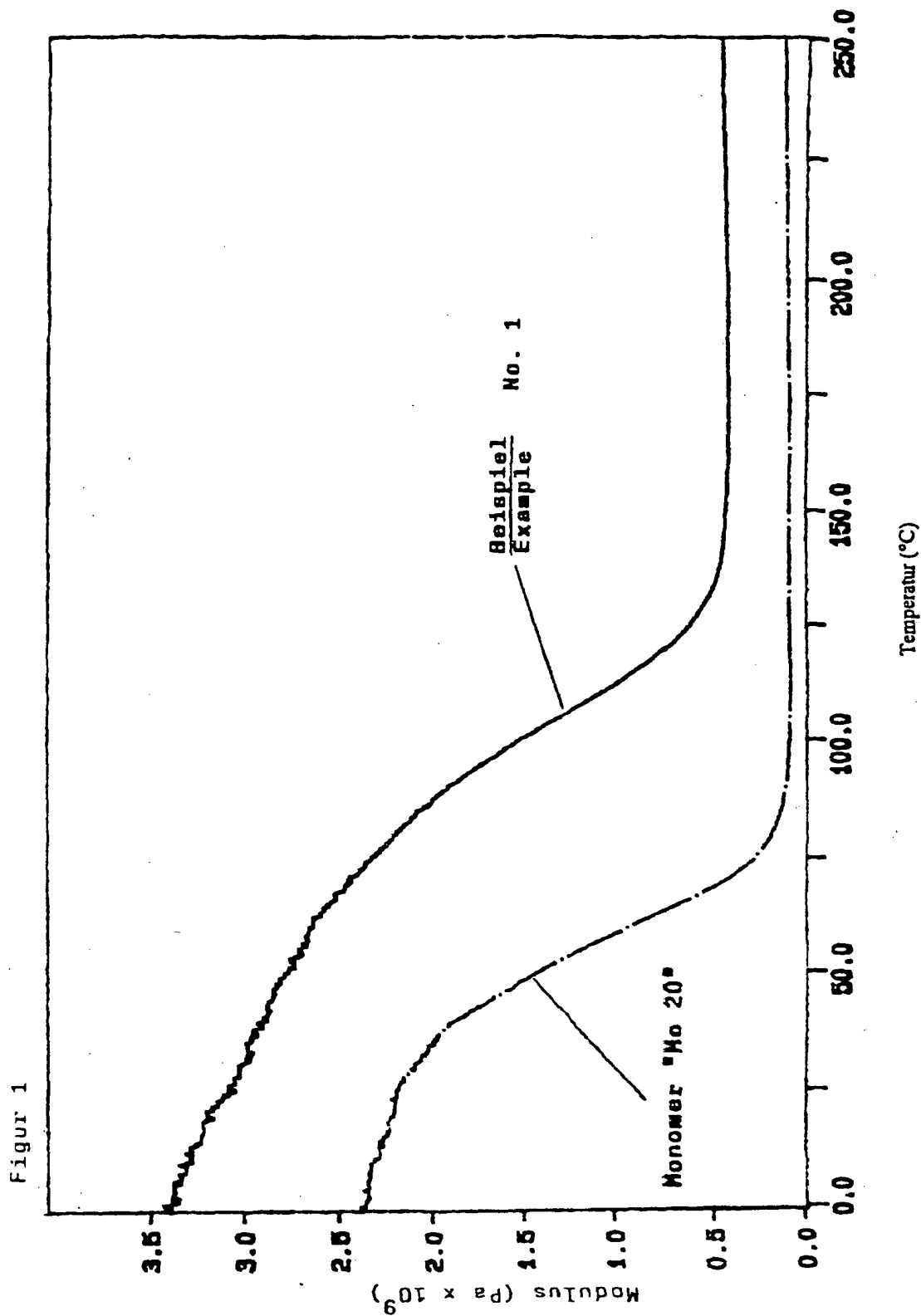
15. Partikel nach Anspruch 1, wobei die Seitenkette ein Polyalkylhydrogensiloxanrest ist.

16. Partikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit einer Glasübergangstemperatur der Homopolymerisate von $>250^\circ\text{C}$.

17. Zusammensetzung, enthaltend die Partikel nach einem der Ansprüche 1 bis 16.

18. Verwendung der Partikel nach einem der Ansprüche 1 bis 16 zur Herstellung von als Beschichtungsmassen, Überzugsmassen, Klebmassen, Dichtmassen, Formmassen, Gußmassen, Polymermassen oder Massen für den Dental-, Kosmetik- oder Medizinbereich, Lacken, Oberflächenvergütungsmitteln oder als Bindemittel für Holzwerkstoffe und Steinmassen.

Hierzu 4 Seiten mit Zeichnungen



Figur 2

